ANALES

DE LA

SOCIEDAD CIENTIFICA

ARGENTINA

DIRECTOR: JOSE S. GANDOLFO

JULIO-AGOSTO 1959 — ENTREGAS I y II — TOMO CLXVIII

SUMARIO

Pág.

ADOLFO LEANDRO MONTES. — Los perfumes. Nuevos métodos empleados en su estudio 3

JOSE LUIS MINOPRIO. — Nueva constatación del llamado Gato Eyra en Mendoza 26

BUENOS AIRES
AVDA. SANTA FE 1145

1959

COMMONWEALTH MYCOLOGICAL
5 JAN 1960

SOCIEDAD CIENTIFICA ARGENTINA

SOCIOS HONORARIOS

Ing. Enrique Butty
Dr. Bernardo A. Houssay

Dr. Alberto Einstein †
Dr. Pedro Visca †
Dr. Mario Isola †
Dr. Germán Burmeister †
Dr. Benjamín A. Gould †
Dr. R. A. Phillippi †
Dr. Guillermo Rawson †

Dr. Carlos Berg †
Dr. Valentín Balbín †
Dr. Florentino Ameghino †
Dr. Carlos Darwin †
Dr. César Lombroso †
Ing. Luis A. Huergo †
Ing. Vicente Castro †
Dr. Juan J. J. Kyle †
Dr. Estanislao S. Zeballos †
Ing. Santiago E. Barabino †

Dr. Carlos Spegazzini †
Dr. J. Mendizábal Tamborel †
Dr. Walter Nernst †
Dr. Cristóbal M. Hicken †
Dr. Angel Gallardo †
Dr. Eduardo L. Holmberg †
Ing. Guillermo Marconi †
Ing. Eduardo Huergo †
Dr. Enrique Ferri †

CONSEJO CIENTIFICO

Ing. José Babini; Dr. Horacio Damianovich; Prof. Carlos E. Dieulefait; Dr. Gustavo A. Fester; Dr. Josué Gollan (h); Dr. Bernardo Houssay; Ing. Agr. Lorenzo R. Parodi; Dr. Alfredo Sordelli; Dr. Reinaldo Vanossi.

JUNTA DIRECTIVA

(1959 - 1960)

Presidente	Ingeniero **Pedro Longhini**
Vicepresidente 1º	Doctor **Andrés O. M. Stoppani**
Vicepresidente 2º	Ingeniero Agrónomo **Arturo Burkart**
Secretario de actas	Ingeniero **Julio Vela Huergo**
Secretario de correspondencia.	Ingeniero **Jorge Cordeyro Echagüe**
Tesorero	Ingeniero **Edmundo Parodi**
Bibliotecario	Doctor **Fernando Modern**
Vocales	Ingeniero **Hugo C. Albertelli** Ingeniero **Juan José Carabelli** Doctor **César de la Vega** Doctor **Casimiro Lana-Sarrate** Contralmirante **Edmundo Manera** Ingeniero **Pedro Mendiondo** Ingeniero **Ferruccio A. Soldano** Ingeniero **Antonio E. Sturla** Doctor **Reinaldo Vanossi**
Miembro suplente por un año	Ingeniero **Guido Belzoni** Doctor **Emilio L. González** Ingeniero **Ricardo R. Hertig** Cap de Frag. **Luis M. Iriart** Doctor **Alejandro C. Paladini** Ingeniero **Alberto G. Urcelay**
Revisores de balances anuales	Doctor **Antonio Casaccuberta** Ingeniero **Enrique G. E. Clausen**

ADVERTENCIA. — Los colaboradores de los Anales son personalmente responsables de la tesis sustentada en sus escritos. Tienen derecho a la corrección de dos pruebas. Los que deseen tirada aparte de 50 ejemplares de sus artículos, deben solicitarla por escrito. **Artº 10 del Reglamento de los "ANALES"** (modificado por la J. D. en su sesión de fecha 4 de septiembre 1941). Los escritos originales destinados a la Dirección de los "Anales", serán remitidos a la Gerencia de la Sociedad, avenida Santa Fe 1145, a los efectos de registrar la fecha de entrega para luego enviarlos al señor Director. La Sociedad no tomará en consideración las observaciones de los autores que se refieran a cualquier anormalidad, si no se ha cumplido con el requisito indicado.

Impreso en los Talleres Graficos "TOMAS PALUMBO" - La Madrid 311-325 - Buenos Aires

ANALES

DE LA

SOCIEDAD CIENTIFICA

ARGENTINA

DIRECTOR: JOSE S. GANDOLFO

TOMO CLXVIII

BUENOS AIRES
AVDA. SANTA FE 1145

1959

LOS PERFUMES

NUEVOS METODOS EMPLEADOS EN SU ESTUDIO

POR

ADOLFO LEANDRO MONTES

Designemos bajo el nombre más popular de perfumes, a todos los productos aromáticos, sean: aceites esenciales volátiles, concretos o resinoides extraídos con disolventes, pomadas obtenidas por enflorado y a los derivados de unos y otros.

Sin ser productos indispensables para el hombre, son sin embargo objeto de general estimación, gran difusión y amplio comercio, desde la antigüedad; porque aportan, con la variedad de sus olores e influencia sobre el gusto, innumerables matices que tornan más gratos bebidas y alimentos, ambientes y medicinas.

Vinculados en remotas épocas al culto en distintas religiones, por sus condiciones intrínsecas que contribuían a la solemnidad del ritual; fueron más tarde incorporados a la Medicina por sus propiedades antisépticas, estimulantes o calmantes, etc., y porque se estimaba el olor agradable, en oposición al hedor que usualmente acompaña a las enfermedades. Con el correr del tiempo, pasaron al uso personal y ambiental y se aplicaron en alimentos y bebidas, así como más recientemente en productos industriales, con distintos fines. Su estimación y alto precio fué incentivo para largos viajes terrestres y marítimos que provocaron descubrimientos geográficos importantes (recuérdense los viajes marítimos de los portugueses para llegar a las Islas de las Especias y el mismo viaje de Colón), la creación de poderosas ligas comerciales, la lucha por la hegemonía en los mares, guerras y difusión de la civilización europea, la creación de colonias, etc., etc. No ha decaído el interés por los perfumes y su comercio ocupa actualmente a millares de seres, movilizando fuertes capitales.

Resumiendo su vinculación con la Humanidad, diré a la manera de los clásicos:

Remotis regionibus mare terraque vecta per secula aromata navigationes et bella commerciumque moverunt et omnes gentes sensibus pervicerunt sapientumque mentes natura sua excitavere.

Por sus características e importancia comercial fueron, por supuesto, objeto de estudio de botánicos y farmacéuticos y por sus propiedades, forzosamente, despertaron la curiosidad de los médicos. Pero no bastaba estudiar las plantas y sus productos aromáticos organolépticamente. Había que profundizar en su naturaleza, descubrir qué sustancias los componían y eran responsables de sus notables propiedades.

Fueron alquimistas célebres los primeros que se ocuparon de su naturaleza: Joannes Mesue, Arnold de Villanova, Bombastrus Paracelsus von Hohenhein, Valerius Cordus y Joseph de Cheney y farmacéuticos: M. Charás, N. Lemery, A. J. Geoffrey, G. F. Rouelle, A. Baumé, Kasper Neumann, entre los más destacados.

Los estudios químicos, propiamente dichos, se inician con el análisis elemental de esencia de trementina, que realizado por J. J. Houton de la Billardiere, condujo en 1818 al establecimiento de la relación C_5H_8 fundamental en su composición, que más tarde se estableció como básica para hemiterpenos, terpenos, sesquiterpenos y politerpenos, característicos en los productos aromáticos.

El estudio sistemático de sus componentes fué iniciado por el célebre químico francés J. B. Dumas (1800-1884); siguiéndole otros eminentes químicos, entre los que, cronológicamente citaré: M. Berthelot (1827-1907); W. Tilden (1842-1926), Otto Wallach (1847-1931), F. W. Semmler (1860-1931), F. A. Fluckyer (1828-1894), O. Aschan, E. Gildemeister, H. Walbaum, S. Bertram, A. Hesse, C. Kleber, E. Kremers, H. Barbier, L. Bouveault, E. Charabot, L. Ruzicka, J. L. Simonsen, S. Sabetay, B. Parry, Yves R. Naves, E. Lederer, G. A. Fester y R. H. Reitsema.

Con Wallach, el coloso de los terpenos, sus colaboradores y discípulos, se inicia la edad de oro de los perfumes: establecen la composición de gran número de ellos y la constitución química de sus componentes, muchos de los cuales sintetizan, legándonos multitud de métodos de gran valor. Tan extraordinario esfuerzo fué semilla que halló terreno fértil en el campo de la ciencia, surgiendo entusiastas

investigadores que consagraron sus afanes al estudio de los perfumes en los países de cultura científica desarrollada.

Los medios de investigación del hombre de ciencia aumentan día a día, como frutos de la inteligencia puesta al servicio de la Verdad. Reactivos y aparatos más sensibles y perfectos abren nuevos rumbos y facilitan la tarea.

He mencionado entre los eminentes químicos que han estudiado la composición de los aromáticos, al Dr. Gustavo A. Fester, a quien rindo público homenaje y agradezco como argentino su notable trabajo realizado en nuestro país, donde radicado desde hace más de 30 años, es un ejemplo de capacidad, laboriosidad y perseveraEcia, digno de emulación. Hemos tenido el placer de escuchar, en este mismo salón, el año pasado, eE ocasión de distinguírsele con el premio J. J. Kyle, su docta y simpática voz, al comentar modestamente, aspectos de su investigación sobre aceites aromáticos de nuestras plantas nativas.

¿Por qué son los perfumes fuente de tan prolongados estudios y han requerido la atención de químicos de la talla de los citados?

Por que eE su composición entran más de 450 componentes, de distinta estructura química, vinculada a tres grandes grupos orgánicos: los terpenos, los de núcleo bencénico y los alifáticos, mas algunos representantes heterocíclicos, nitrogenados y azufrados; agrupados en las más variadas proporciones, de diez a veinte componentes diferentes, a veces más, por afinidades físicas e influencias fisiológicas, dependientes de la especie; distintas de una a otra; en alrededor de 1.200 especies, pertenecientes a 77 familias botánicas. A los producidos por las plantas debemos agregar los de origen animal, algunos muy apreciados (civeta, almizcle, ámbar gris, castor) de naturaleza vinculada a la de aquellos, o a la presencia de otros componentes, cuya estructura, en algunos casos, fué muy difícil de establecer.

Estas esencias pueden hallarse localizadas, en el vegetal, según la especie, sea en las flores, hojas, semillas, corteza o pulpa de los frutos, madera o corteza del tallo, raíces o rizomas, o, en algunos casos, en varias partes de la planta y con distinta composición según cual sea (canela, citrus).

Gran proporción de estos componentes han sido estudiados mediante los métodos químicos y físicos que llamaremos clásicos, aunque en realidad están en constante evolución y perfecciona-

miento por empleo de nuevos reactivos y otros recursos; para distinguirlos de los que llamaremos modernos, que comprenden: la destilación analítica, la espectrofotometría de absorción y la cromatografía, desarrollados en el último cuarto de siglo. Paciente y delicada labor ha permitido su aislamiento y caracterización, así como la determinación de su estructura; problema éste, que en algunos casos llevó varios lustros de trabajo por distintos investigadores antes de ser finalizado. Aún hay algunas estructuras en discusión, a pesar de que su composición bruta, grupos funcionales y presencia de dobles ligaduras haya sido confirmada; sobre su distribución en la molécula.

No es cuestión, solamente, de saber cuanto carbono, oxígeno e hidrógeno, por ejemplo, constituyen la molécula; sino también cómo están vinculados entre sí, cómo se hallan ubicadas las funciones químicas presentes; así como las dobles ligaduras; si existen o no ciclos y cuántos y qué átomos los constituyen; cómo se distribuyen las cadenas laterales y, si son lineales o ramificadas; si hay grupos en posición cis o trans, cuestión importante en sus propiedades ópticas, por ej.

Como vemos, el problema presenta muchas incógnitas y son distintas las técnicas a aplicar para llegar a revelar una estructura; debiéndose, generalmente, preparar varios derivados para confirmarla.

Técnicas diversas se aplican para conseguir la separación, la identificación y establecer la estructura de tantos y tan diferentes componentes: fraccionamientos con soluciones alcalinas de distinta potencia, para separar ácidos, hidroxilactonas, fenoles y lactonas; con bisulfito o sulfito sódico para aislar aldehidos y cetonas; con etanol diluído para deterpenar; la destilación al vacío, la sublimación y el frío para obtener, en conjunción con distintos disolventes, cristalizaciones fraccionadas; el análisis elemental para determinar la fórmula bruta; la determinación del peso molecular, de los grupos metoxilos, de la función alcohólica, aldehído, cetona, ácido, éster, etc.; la fijación de halógenos; la oxidación y la reducción; rotura de cadenas y apertura de ciclos; preparación de derivados característicos, de temperatura de fusión definida, etc., son aplicados en estos estudios.

Los metodos modernos. — Dada la cantidad y variedad de componentes presentes ordinariamente en un perfume, resulta muy difícil; a menudo prácticamente imposible; separar todos ellos entre sí y aislarlos puros. Un método que sin dañar el producto; es decir sin provocar polimerizaciones, isomerizaciones, esterificaciones, etc., permitiera fraccionarlo en sus componentes, o al menos en grupos de dos o tres de ellos, facilitaría muchísimo el estudio ulterior.

Esto se logra con la destilación analítica, factible merced al desarrollo de tipos perfeccionados de columnas de fraccionamiento al vacío y de rellenos que aumentan su efectividad, sin necesidad de alargarlas demasiado, lo que imposibilitaría mantener temperaturas relativamente bajas, para evitar los daños ya mencionados.

Hoy día, con columnas de menos de un metro de longitud y de dos a tres centímetros de diámetro, usando pequeñas espirales de vidrio, o de acero inoxidable, o tejido metálico en trocillos (convenientemente doblados), se alcanza una efectividad superior a los diez platos teóricos y es posible aislar algunos componentes puros o a lo sumo, cuando no son muy abundantes, con uno o dos acompañantes de temperatura de ebullición muy próximas (menor de 2°C).

Conviene destacar que cada plato teórico representa una destilación simple, que va enriqueciendo el vapor destilado en el componente más volátil. Influye en el éxito de la destilación el número de éstos, así como la velocidad de reflujo y destilación, la presión de destilación (téngase presente que al disminuir ésta baja la temperatura de ebullición y con ella el daño por calentamiento), el aislamiento del medio ambiente y la proximidad de las temperaturas de ebullición de los componentes del producto, que cuanto más próximos más difíciles serán de separar y mayor número de platos teóricos requerirán. Prácticamente todos los componentes de los perfumes destilarían, a presión atmosférica normal, en el ámbito comprendido entre 150 y 270°C (muchos con descomposición); estas temperaturas pueden bajarse a un ámbito de 60 a 110°C disminuyendo la presión de destilación, mediante bombas de vacío, por debajo de 30 mm de Hg y hasta la proximidad del 0.

Cuando hay suficiente material conviene realizar destilaciones analíticas con un litro de producto para obtener un buen fraccionamiento y suficiente cantidad para el caso de los componentes meno-

res, para realizar varias determinaciones con ellos. No resulta práctico reducir el volumen a destilar a menos de 250 ml.

Usualmente se comienza a 30 mm de Hg para destilar los componentes más volátiles (hidrocarburos terpénicos, componentes alifáticos, algunos alcoholes y óxidos terpénicos, etc.), prosiguiendo con mayor vacío (20 a 10 mm) conforme va aumentando la temperatura de ebullición, para no exagerar el calentamiento del balón, llegando para los más pesados a la proximidad del 0 mm de Hg.

El trazado de la curva de destilación, más la de los índices de refracción y las desviaciones polarimétricas de cada fracción separada, dará una idea muy aproximada de la composición del producto y facilitará muchísimo su estudio, que ha de proseguir, posteriormente, con el examen químico de aquellas.

Muy distinto es estudiar una fracción con uno, dos, o a lo sumo, tres componentes, cuya temperatura de destilación se conoce, que una mezcla de quince o veinte sustancias de las más diferentes propiedades.

Destilación analítica de esencia de limón en columna Longenecer

Fracción	Temperatura de destilación °C	Presión mm Hg	Indice de refracción	Componente
1	62 a 62,5	29	1,4653	α - pineno
2	72,5 » 73,5	29	1,4702	canfeno
3	73,5 » 76,5	29	1,4709	β - pineno
4	76,5 » 77	29	1,4711	Me - heptenona
5	77 » 77,5	29	1,4713	β - felandreno
6	77,5 » 78	29	1,4714	d - limoneno
7 a 14	78 » 79	29	1,4716	» - »
15 a 26	58,5 » 61	10	1,4716	» - »
27	59 » 65	4	1,4674	linalol
28	65 » 70	3-4	1,4729	citronelal
29	70 » 73	3	1,4788	»
30	66 » 70	1	1,4822	citral
31	70 » 72	1	1,4846	»
Resíduo sobre	sobre 73	1	geraniol, citronelol, acetato linalilo, estearopteno.	

Espectrofotometria. — Está vinculada a la presencia de osciladores, en una molécula, de frecuencia tal, que sean capaces de absorber ondas de diferente longitud, específicamente. Una función o tipo de agrupación molecular podrá ser reconocida cuando se dispone de instrumentos capaces de proporcionar ondas bien diferenciadas y de registrar exactamente la variación de intensidad sufrida al atravesar una solución.

Se ha logrado esto con los espectrofotómetros, en constante perfeccionamiento; de notable sensibilidad y exactitud; que permiten realizar aquel reconocimiento empleando pequeñísima cantidad de sustancia y obtener la curva de absorción dentro de un amplio ámbito, sea en el ultravioleta, el visible o el infrarrojo.

Las dos zonas más útiles para estos estudios, han resultado: la ultravioleta (entre 200 y 350 milimu) y el infrarrojo, para longitudes de onda mucho mayores (micrones a milímetros).

En el ultravioleta se usan fuentes luminosas especiales, como la lámpara de hidrógeno, prisma de cuarzo para obtener la difracción de la radiación y cubetas también de cuarzo para contener las soluciones. Se pueden obtener, o bien fotografías del espectro, según hacían los primeros observadores (tal como se describen en la publicación de R. A. Morton de 1929) o curvas trazadas sobre coordenadas, en que las extinciones se anotan sobre el eje de las ordenadas y las longitudes de onda correspondientes en el de las abscisas, como se acostumbra actualmente.

En el infrarrojo se utiliza una fuente calorífica y la variación de intensidad se registra con termocuplas, que transforman calor en electricidad, apreciándose ésta con galvanómetros muy sensibles. Se obtienen gráficos que vinculan la absorción con la longitud de onda correspondiente a cada punto.

En espectrofotometría son fundamentales las leyes: de Lambert, que vincula la intensidad inicial y final de la radiación, con la distancia atravesada y la de Beer, que establece la vinculación con la concentración de sustancia activa.

Las ventajas del empleo de la espetrofotometría en el ultravioleta, se refieren a la caracterización de esencias enteras, al develado de alteraciones por eliminación de componentes o por mezcla; a su valorización en mezclas; a la identificación de componentes y a su valoración en un aceite esencial, al estudio de componentes aislados y sus derivados, etc.

ESPECTROFOTOMETRIA

LEYES DE LAMBERT Y DE BEER

$$D = E = \log \frac{I_p}{I} = \alpha d \qquad ; \qquad \alpha = K\ c$$

$$D = K\ c\ d$$

$$K = \frac{D}{c\ d} \qquad\qquad c = \frac{D}{K\ d}$$

$$D = K_1\ x + (1 - x)\ K_2$$

Son funciones y agrupaciones "cromóforas" en el ultravioleta: desde el ultravioleta lejano hacia el visible: la doble ligadura etilénica, la función ácido y éster, las dobles ligaduras conjugadas, aldehido y cetona, los núcleos bencénico, nafténico y terpénico, la función fenol y éter-fenol, nitro y sulfhidrilo, etc.; con variaciones en ubicación e intensidad de absorción dependiente de la presencia de otros cromóforos o vecindad de éstos en la misma molécula.

Para la obtención de una curva de absorción en el ultravioleta, basta, en general, usar una solución al 0,1 por mil del producto en un disolvente transparente, libre de sustancias absorbentes. Se usan habitualmente hexano y etanol purísimos que permiten trabajar desde 200 milimu para el primero y desde 225 para el segundo. Otros disolventes absorben las primeras radiaciones y acortan el espectro disponible (así, el cloroformo absorbe totalmente la radiación hasta 250 milimu, el tetracloruro de carbono hasta 277, el benceno hasta 284 y la acetona hasta 320). Se usan cubetas de un cm de ancho y como blanco (fondo de absorción) el mismo disolvente puro que se empleó para disolver el producto. El trazado de las curvas se hace sobre papel milimetrado anotando en abscisas las longitudes de onda, en milimu, en orden creciente de izquierda a derecha y en ordenadas las Densidades ópticas (D) determinadas (lo más corriente es hacerlo cada 5 milimu), o bien los K deducidos, o su logaritmo, si resultaran valores muy altos.

Hay esencias que poseen componentes netamente absorbentes, con espectros que acusan uno o varios máximos netos, en tanto que

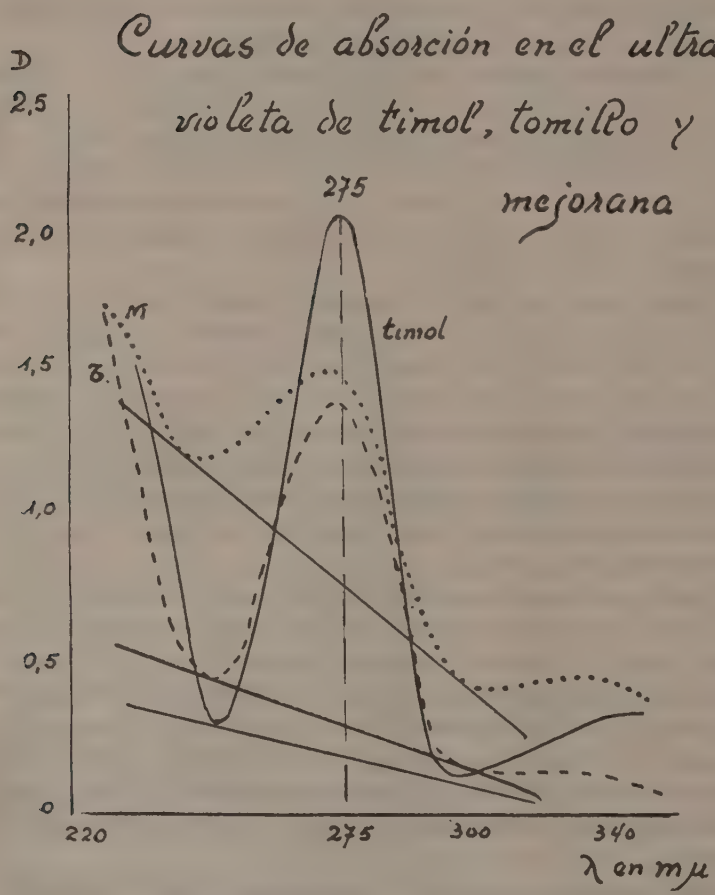
los hay prácticamente transparentes; en todos los casos son característicos.

El tratamiento de una esencia mediante un reactivo que elimine uno de, o los componentes activos, dará como resultado una modificación notable de la curva. Tal es el caso de una esencia de tomillo aetes y después de ser tratada con solución al 5 % de HOK que retiene los fenoles y el del eneldo, antes y después de ser tratado con solución de sulfito sódico que retiene su componente activo, la carvona.

Cuando para una esencia desconocida aparece en la curva de absorción en el ultravioleta un máximo notable en la zona de los fenoles y éteres de fenoles (o sea entre 270 y 285 milimu); un tratamiento con álcali y observación posterior de la esencia permitirá establecer si la sustancia activa presente era fenol o éter de fenol; en efecto, si fuera fenol el tratamiento alcalino eliminará éste componente de la esencia y quedará modificado su espectro; no así si fuere éter de fenol, que tiene bloqueada la función fenólica, que ya no reacciona con el álcali.

Para el caso de esencias ricas en fenol (tomillo, orégano, clavo de olor, etc.), se puede obtener una valoración muy aproximada, mediante la determinación de la curva de absorción en el ultravioleta, usando una solución de concentración adecuada y conocido el K del componente fenólico correspondiente, e introduciendo una corrección en el valor de D determinado (correspondiente al máximo de absorción) que, al vincular K con la curva misma, permite obtener datos, que se ha comprobado, coinciden con los obtenidos por vía química.

Sobre la curva de absorción de una esencia de tomillo (plantación en provincia de Buenos Aires) veremos con claridad como se aplica el método. Obtenida la curva, se traza, tangente a los puntos correspondientes a D a 250 milimu y D a 300 milimu (mínimos anterior y posterior al máximo) una recta. Desde el punto obtenido para D a 275 milimu se baja una vertical hasta el eje de abscisas y se calcula K_{275} correspondiente a la distancia entre D_{275} y la intersección de las dos rectas.



Se obtiene así, para el timol puro (habiendo usado solución 0,01 por mil en etanol):

D_{275}: 1,61 y D_{275} corregido: 1,43

resulta K_{275} corregido para timol: $\frac{1,43}{0,1 \times d}$: 14,3

y para el tomillo representado:

D_{275}: 1,24 (para solución 0,2 por mil)

D_{275} corregida: 0,88

K_{tomillo} corregido: $\frac{0,88}{0,2 \times 1}$: 4,4

Vinculando este valor con el correspondiente al timol se obtiene:

$$\text{fenoles \% en tomillo: } \frac{4,4}{14,3} \times 100 : 30,7$$

Cabe destacar que el análisis químico dió: 31,0 %.

Sin la corrección que he introducido para los fenoles, el dato puede alejarse mucho de la realidad. Esto se aprecia muy bien en el caso de un aceite de mejorana cuya curva también será mostrada. Usando el dato obtenido para D_{275} sin corregir, o sea 1,10 para solución 0,2 por mil de la esencia, resultaría

$$K_{\text{mejorana}} \frac{1,10}{0,2 \times 1} : 5,5 \text{ y relacionado con el K del timol}$$

$$\text{fenol \% en mejorana: } \frac{5,5}{14,3} \times 100 : 38,4$$

En cambio haciendo la corrección propuesta, resulta:

$$D_{275} \text{ corregido: } 0,35 \quad ; \quad K_{\text{mej.}} \text{ correg.: } \frac{0,35}{0,2 \times 1} : 1,75$$

y fenol % en mejorana: $\frac{1,75}{14,3} \times 100 : 12,2$ %, aproximadamente la tercera parte del dato anterior y muy próximo al real, aunque todavía algo superior.

La validez de esta corrección fué constatada asimismo aplicándola a diluciones practicadas sobre una esencia de orégano con un producto transparente, el metilcarbitol, en varias proporciones y trazando luego las curvas de absorción y efectuando los cálculos en la forma descripta.

El método espectrofotométrico en ultravioleta permite de esta manera apreciar el contenido en componentes fenólicos, en aceites esenciales de este tipo; aunque se disponga de tan solo una gota, cuando se conoce el K del fenol correspondiente y no hay otros componentes interferentes. Otro tanto para los éteres de fenoles, como safrol, por ej.

Tal nos sucedió con un aceite esencial de un tomillo silvestre de Mendoza del que obtuvimos por destilación menos de un ml. Por vía química no era posible pretender dosar los fenoles; en cambio,

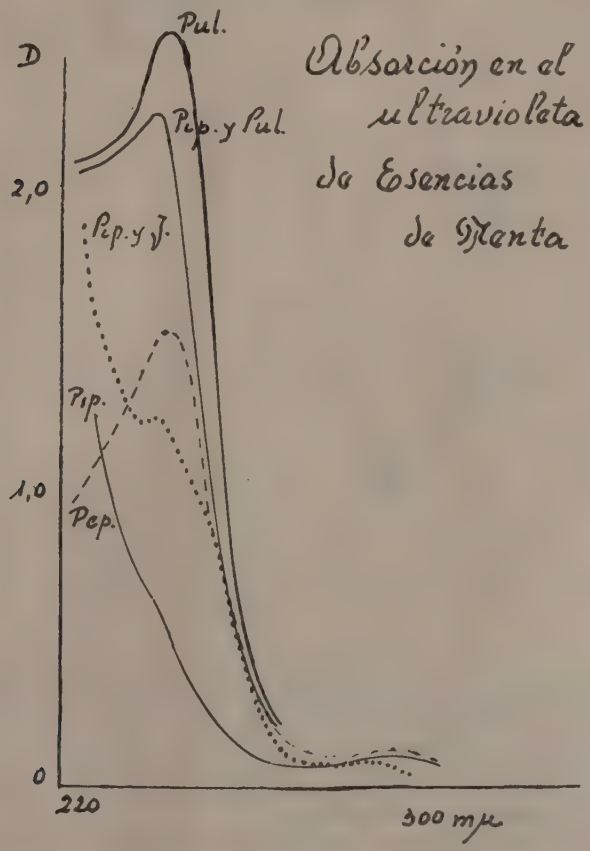
usando apenas 4 mg y determinando la curva de absorción en el ultravioleta, pude estimar el contenido en fenoles en 51,3 %. Esta técnica la hemos aplicado en las tesis de los Dres J. Cervini, M. A. Bulaiewsley y M. E. Gonzalez.

Otra aplicación interesante de la espectrofotometría ultravioleta, en la que se ha empleado una corrección similar, es la del Dr. Sale de USA, para distinguir aceites de citrus obtenidos por expresión, de los obtenidos por destilación. Los primeros contienen estearopteno, con máximo neto de absorción a 311 milimu, en tanto que los últimos al carecer de este componente, dan curvas sin inflexión a esa longitud de onda. Si sobre la curva de absorción se traza una tangente en los puntos correspondientes a los mínimos anterior y posterior, a 285 y 370 milimu, y determina la longitud de la flecha correspondiente al arco formado en el punto del máximo, se obtiene una estimación de la riqueza del producto en estearopteno y por consiguiente, en aceite por expresión. Se deberán determinar curvas patrón, para los aceites por expresión obtenidos en cada región productora; ya que puede haber variaciones en el contenido en estearopteno de una región a otra, o de un país a otro.

Otro tipo de aplicación de la espectrofotometría en el ultravioleta es la que he propuesto para verificar la adulteración del aceite esencial de Mentha piperita, el más estimado, con aceites esenciales de otras mentas menos valiosas, como la pulegium, la japonesa, la yerbabuena y la peperina. Ella es posible dada la distinta absorción de sus componentes activos típicos: mentona, pulegona, carvona y piperitona. La pulegona, cetona muy activa, con máximo de intensa absorción a 250 milimu, es el componente principal de la Mentha Pulegium y del Bystropogon molle o peperina; la carvona, también notablemente activa (aunque menos que la anterior), con máximo a 245 milimu, es componente principal de la Mentha viridis o yerbabuena y la mentona, poco activa, con máximo a 292 milimu, se halla en proporción de 9 a 25 % en la Mentha piperita o pipermint y en la japonesa, o arvensis, que, además, contiene piperitona que provoca en su curva una inflexión hacia los 260 milimu. La diferencia de las curvas obtenidas para estas esencias, según podrá apreciarse, permite verificar adición de cualquiera de ellas a la piperita y serviría para poner en evidencia este tipo de adulteración.

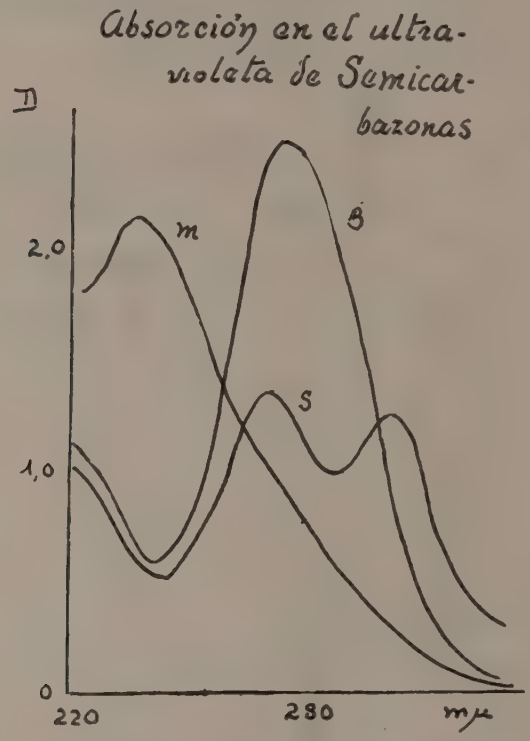
La espectrofotometría en el ultravioleta se ha usado para analizar cuantitativamente mezcla de vainillina y cumarina, por Englis y Hanahn, por lectura de *D* a 287,5 y 231,3 milimu.

Por otra parte es sumamente útil, según ya he expresado, en el estudio de componentes aislados de los aceites esenciales, directamente o a través de sus derivados característicos. Citaré para abreviar, tan solo el caso de las semicarbazonas de componentes carbonílicos, de obtención relativamente fácil.



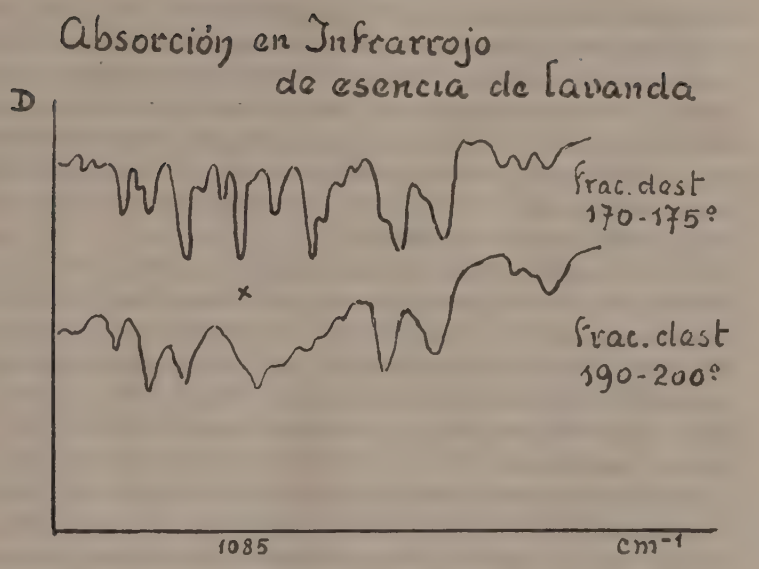
Las semicarbazonas dan curvas de absorción de tres tipos: con máximo a 225 - 232 milimu, a 232 - 256 milimu y de 256 a 275 milimu, que corresponden a distintas estructuras químicas de los componentes carbonílicos. Las primeras corresponden a cetonas saturadas como mentona y alcanfor, o con dobles ligaduras no conjugadas como carvona y tuyona; la segunda a los que contiene grupo

epoxido como la dihidrolipiona y las últimas a las aromáticas o las que poseen dobles ligaduras conjugadas.



En lo que se refiere a la espectrofotometría en el infrarrojo, de acceso más difícil para los investigadores, debido al costo de los aparatos, ella proporciona curvas con gran número de bandas características para una determinada constitución y por lo tanto muy útil para estudios de identificación.

Una aplicación práctica propuesta el año pasado, es la valoración del cineol (sustancia transparente en el ultravioleta) por A. H. J. Cross, A. H. Gunn y S. G. F. Stevens en Londres, en aceites esenciales de lavanda. En el infrarrojo, el aceite esencial de lavanda presenta picos entre 5000 y 650 cm^{-1}. El máximo a 1085 cm^{-1} (de solución en sulfuro de carbono) leyendo la absorbancia diferencial, permite determinar el porcentaje en cineol, mejor que con los otros métodos adoptados, en los que interfieren otros componentes oxigenados de la esencia.



Cromatografia. — Esta técnica, que ha alcanzado extraordinaria difusión en el mundo entero, de manera tal que, hoy día, es raro encontrar un laboratorio en que no se la aplique; presta realmente notables servicios en diversos campos de la Ciencia, lo que justifica su éxito y adopción general.

La cromatografía, por la relativa sencillez de los equipos y adaptabilidad de técnicas a los recursos de laboratorios modestos, se presta a las mas variadas aplicaciones y ensayos diversTs, usando columnas de percolado con rellenos muy variados, pTacas recubiertas de material adsorbente o papel en tiras, hojas o discos. Solo algunas técnicas para control continuo de eluato o determinaciones físicas especiales complementarias, pueden escapar a los recursos corrientes. Numerosas son sus aplicaciones: en el estudio de aminoácidos y proteínas, alcaloides, pigmentos naturales y sintéticos, hidratos de carbono simples y complejos, ácidos orgánicos grasos e hidroxiácidos, cationes y aniones inorgánicos, aldehidos y fenoles, cetonas, alcoholes, etc.

Los materiales empleados en cromatografía son: los adsorbentes, de actividad superficial, entre los que se destacan la alúmina activada, el ácido silícico, el carbón activado, silicatos y carbonatos

alcalinotérreos, etc.; las resinas intercambiadoras de iones, sean aniónicas o catiónicas son productos sintéticos de estructura ramificada y carácter ácido o básico, capaces de intercambiar con la solución, con la que se ponen en contacto, algunos aniones o cationes por otros que ceden al disolvente y que luego son eluidos por separado, y, finalmente, los soportes para partición entre distintos disolventes (polares y no polares), como el gel de sílice y el papel, que tantas aplicaciones han permitido.

La cromatografía reemplaza a la destilación fraccionada y a la partición fraccionada entre distintos disolventes, haciendo posible trabajar con elegancia y limpieza con muy pequeñas cantidades de sustancias, del orden de los microgramos; ventaja importante sobre aquellas técnicas, que permite aprovechar tan pequeñas cantidades de un producto, estudiarlo y obtener valiosos resultado ssobre su pureza, composición, estructura, alteración, adulteración, etc.

Sin hacer su historia, bastante divulgada, brevemente me referiré a los antecedentes en el campo de los perfumes. Los primeros trabajos son los de Plattner y Pfau sobre separación de azulenos, en su combinación con nitrobenceno en columnas de alúmina, usando ciclohexano como disolvente, en 1937, y los de Strain sobre separación de 2-4-dinitrofenilhidrazonas de ionona y alcanfor en 1935. Brockmann y Volpers, hacen en 1946, una publicación sobre separación de aldehidos y cetonas en columna de alúmina y Roberts y Green otra relativa a la separación de ésteres, alcoholes, aldehidos y cetonas de bajo peso molecular. No eran pues, tan numerosos los trabajos sobre aceites esenciales y sus componentes, cuando inicié, hacia 1949 la aplicación de la cromatografía en mis estudios sobre los perfumes, lo que me permitió contribuir con algunas métodos y aplicaciones originales. En el curso de mis estudios fueron apareciendo otras aplicaciones, tales como las de White, Miller y Kirchner sobre el chromatostrip y más recientemente de Reitzema sobre placas, que también hemos estudiado y tratado de reproducir y mejorar con algunos alumnos de tesis.

En lo que se refiere a los perfumes, las diversas técnicas cromatográficas nos permiten realizar aplicaciones muy interesantes y valiosas, con la evidente ventaja de la pequeña cantidad de sustancia empleada. Es bastante frecuente disponer de muy escaso material a examinar, o resultar conveniente gastar el mínimo posible por su precio o rareza, o porque circunstancias distintas no permitan disponer de mayor cantidad.

Las aplicaciones se refieren a estudios directos, separación de componentes, separación de derivados de los componentes, sean productos naturales o artificiales, con cualquiera de los fines enunciados antes. En lo que a nuestra experiencia se refiere, hemos tenido interés en aplicar distintas técnicas y paso a exponer los resultados logrados.

Aunque cronológicamente no sea el primero desarrollado, comenzaré por describir un tipo de aplicación que tiene mucha importancia en el estudio de orientación sobre composición de productos naturales y artificiales enteros. Basándonos en la técnica de Reitzema, hemos puesto a punto, con los Dres. B. Frydman y A. Troparewsky, una técnica que emplea placas de vidrio recubiertas con una capa de 0,5 mm de espesor, de ácido silícico purísimo especial, empastado con 10 % de almidón y agua, secado en estufa y activado al vacío por una hora, a 1-2 mm de Hg, en presencia de HOK sólido. Sobre cada placa, cuyas dimensiones son 11 × 20 cm, se pueden conducir tres cromatográfías simultáneas, paralelas, del mismo o distintos productos, o testigos.

Se usa para cada operación unas gotillas de solución en éter etílico, que no dé manchas de más de 5-6 cm de diámetro y que se ubican con una micropipeta en un extremo de la placa a 2 cm del borde. Se procede luego al desarrollo (operación fundamental de la que resulta la separación de componentes si ha sido acertada la elección de adsorbente y disolventes). El desarrollo de hidrocarburos terpénicos se logra con hexano normal (no corren los componentes oxigenados). Las "manchas" correspondientes a los hidrocarburos separados se pueden hacer evidentes sea: por fumigado con fluoresceína y luego bromo (dan fondo rosado de eosina por combinación de entrambos donde no se absorbe el bromo y manchas amarillas en los lugares donde se hallan ubicados los hidrocarburos con dobles ligaduras en las que se fija el bromo, impidiendo esto su reacción con la fluoresceína), o bien con ácido sulfúrico con 10 % de ácido nítrico, o sobre un fondo fluorescente logrado incorporando previamente al material adsorbente rodamina G disuelta en metanol, observando a la luz ultravioleta de una lámpara de Wood, se destacan sobre el fondo fluorescente las manchas oscuras en los lugares donde se adsorbieron los hidrocarburos.

Para lograr un buen desarrollo de los componentes oxigenados, los más valiosos en los perfumes, se usó una mezcla de disolventes

de petróleo (temperatura de ebullición entre 60 y 70°C) con 15 % de acetato de etilo. Las manchas correspondientes a los componentes separados se hacen visibles sea con los reactivos indicados para los hidrocarburos terpénicos, o bien con clorhidrato de 2-4-dinitrofenilhidrazina en frío y en caliente para componentes carbonílicos o con solución de Sudam III, como reactivo general. Es ésta una buena técnica que permite, usando 50 a 100 mcg de un producto, determinar con bastante aproximación el número de sus componentes (a menos que éstos se encuentren en muy baja proporción o coincidan los Rf de dos o más de ellos).

Es Rf la relación del frente de corrimiento de un cuerpo disuelto una vez adsorbido, con el frente de avance simultáneo del disolvente usado en el desarrollo. Sirve, fijadas las condiciones de la experiencia para la caracterización e identificación de las sustancias.

Es útil también la técnica descripta para verificar si se ha privado al producto de algún componente o agregado uno o más extraños. Comparando con sustancias conocidas, en cromatogramas paralelos, se puede verificar la identidad de los componentes.

Usando esta técnica hemos resuelto multitud de mezclas sintéticas y apreciado el número de componentes de varias esencias cotejando los resultados hallados con los indicados por la bibliografía y comprobando notable acuerdo. También la hemos empleado en el examen previo de numerosos aceites esenciales de plantas nativas.

En columna (fué éste el primer trabajo realizado en cromatografía por mí) usando una mezcla de ácido silícico purísimo finamente dividido (malla 200) y bentonita, he podido realizar con éxito la separación de numerosas 2-4-dinitrofenilhidrazonas de diversos componentes carbonílicos de aceites esenciales, en mezclas de 2 y 3 componentes; empleando como disolventes para el desarrollo, sea benceno, su mezcla con dos partes de ligroina de petróleo (con o sin adición de 4 % de éter etílico) o ligroína con 20 % de éter etílico, efectivas según la naturaleza del producto carbonílico.

Las 2-4-dinitrofenil-hidrazonas son derivados fáciles de preparar, de color y solubilidad y punto de fusión diversos, según el componente carbonílico, que resultan muy útiles para su identificación. La cromatografía en columna me ha permitido separar bien; por ejemplo, mezclas de: mentona y carvona, mentona y furfural, mentona y benzaldehido, mentona y pulegona, benzaldehido con furfural, o carvona, o salicilaldehido, o vainillina, piperonal y cina-

maldehido, alcanfor y carvona, vainillina y citral, piperonal, carvona y mentona.

Para estas separaciones se ha empleado una columna relativamente grande: 25 mm de diámetro por 28 cm de largo, lo que permite trabajar con mayor cantidad de producto y separar de cada banda, por elución con éter etílico, suficiente derivado como para determinar su punto de fusión e identificarlo.

Tambien ha sido posible aplicar cuantitativamente esta técnica. Conducida sobre una cantidad pesada de derivado y realizada cuidadosamente la cromatografía, se hizo luego la elución de cada banda por extracción en sohxlet con éter etílico. Evaporado el éter se obtuvieron las cantidades relativas de los derivados en la mezcla original. Así pude constatar para la peperina que sus componentes carbonílicos están mezclados en la proporción de 84 % de pulegona y 16 % de mentona.

Usando columna de ácido silícico y bentonita he estudiado con el Dr. E. Clavet, la separación de alcoholes y fenoles característicos de aceites esenciales, como 3-5-dinitrobenzoatos, derivados que se obtienen con relativa facilidad y poseen netos puntos de fusión, lo que los hace muy apropiados para la identificación de aquellos. Se usaron columnas de 10 mm × 50 cm y de 15 mm × 25 cm; el desarrollo se logró con hexano normal y la elución con éter etílico. El revelado, para ubicación de las bandas de adsorción, se hizo por contraste sobre fondo fluorescente, incorporando previamente rodamina G disuelta en metanol, por observación bajo luz ultravioleta. Se resolvieron mezclas de 3-5-dinitrobenzoatos de: alcohol feniletílico con cinámico y bencílico; linalol con bencílico y citronelol; geraniol con linalol y citronelol; alfa-terpineol y linalol; carvacrol y timol, eugenol y timol, linalol con geraniol y citronelol en mezcla ternaria, eugenol con timol y citronelol (ternaria), eugenol de carvacrol y timol (ternaria) alfa-terpineol de geraniol de feniletílico (ternaria) etc.

Con el Dr. J. Labat estudiamos y ampliamos la aplicación del „strip" o tira de vidrio recubierta con ácido silícico de Kichner-Miller y Keller. Se usan tiras de vidrio de 1,5 cm de ancho por 22 cm de largo, recubiertas con una capa de 0,5 mm de espesor. Nosotros usamos como adsorbente mezcla de ácido silícico con bentonita en vez de ácido silícico solo, que se empasta con 10 % de engrudo de almidón y agua, se secan en estufa y activan al vacío. Los de-

sarrollos fueron ascendentes. Para obtener el desarrollo del cromatograma se usaron distintos disolventes, de acuerdo a los productos a separar. Para cromatografía directa no se obtuvo tan buenos resultados como con las placas ya descriptas, pero sí fueron útiles para reemplazar las columnas en el caso de los derivados ya descritos y directa de fenoles. Se aplicaron también a mezclas de xantatos, pero las dificultades técnicas para obtener estos derivados, particularmente en el caso de los alcoholes terpénicos nos decidieron a abandonar estos ensayos.

Para las 2-4-dinitrofenilhidrazonas se usó como adsorbente mezcla de 3 partes de ácido silícico y una de bentonita (malla 200). Para la adsorción inicial benceno y para el desarrollo los mismos disolventes usados en columna. La separación, como es ascendente da los derivados más solubles al frente de avance, es decir arriba y los menos solubles abajo.

Para 2-5-dinitrobenzoatos como en columna, también con ubicación inversa por ser ascendente el desarrollo.

Para fenoles se usó mezcla de 6 partes de ácido silícico con una de bentonita, benceno para la colocación inicial y hexano n. con 15 % de acetato de etilo, para el desarrollo. El revelado se hizo con reactivo de Pauli (ácido sulfanílio diazotado), o con cloruro férrico en solución acuosa, con ácido sulfúrico o con p-nitroanilina diazotada. Se resolvieron así mezclas de timol y eugenol, timol y ácido salicílico y eugenol o carvacrol, m-cresol y guayacol.

Para xantatos se ensayó con éxito la separación de una mezcla de los de butanol n., propanol y feniletílico en banda; el desarrollo se logró con benzol mas 30 % de acetato de etilo o acetona mas ligroina (1 : 2); el revelado con sol. de iodo y engrudo de almidón que se decolora en las zonas de adsorción. Pero por las razones ya expuestas no se prosiguió con estos derivados.

Ha resultado útil, cuando se desea disponer de suficiente cantidad de derivado como para determinar los puntos de fusión, reemplazar las tiras por bandas de 5 cm de ancho.

También con el Dr. Labat ensayamos el chromatobar: columna rígida sin envoltura, de material adsorbente fraguado con yeso de París sobre una barra de vidrio que le sirve de soporte central. Se apoya para el desarrollo sobre un distribuidor especial de disolvente en el que también se coloca material adsorbente. La preparación de esta columna ofrece serias dificultades frente a las ventajas que

reportaría para el revelado y separación de las bandas la falta de envoltura. Por otra parte puede ser reemplazada por las bandas de 5 cm de ancho, que ensayamos con éxito.

En papel nos ha resultado muy útil como soporte adsorbente el Whatmann N.° 120 (para spot tests) en tiras de 1 cm × 22 cm que hacen las veces de strips para el caso de las 2-4-d-n-f-hidrazonas. Permiten por la rapidez del desarrollo evidenciar mezclas de derivados cuando son distintas sus solubilidades en los diferentes disolventes usados: ligroina de petróleo, su mezcla con benceno o con éter etílico y benceno o acetato de etilo solos. Usando esta técnica pude resolver dos problemas interesantes: la determinación de alcanfor en pequeña cantidad de sumidades floridas de albahaca alcanforácea (alrededor de un gramo) y de tuyona en bebidas alcohólicas.

La técnica para el primer caso fué ajustada con los Dres. J. C. Pantolini y J. Braun, para solucionar el problema que creaba la necesidad de efectuar una selección en una plantación en floración de las plantas que contuvieran una proporción conveniente de alcanfor; para dejarlas semillar y guardar sus semillas para ulteriores plantaciones. El alcanfor fué separado de cada corte de vegetal (flores y hojas) mediante alcohol o bien por sublimación usando un pequeño aparato ideado al efecto. Sobre 5 ml de la solución bruta de alcanfor se hace la precipitación de la 2-4-d-n-f-hidrazona a presión, en tubos cerrados, en baños de agua hirviente por 2 hs; luego se centrifuga y lava el precipitado con alcohol de 50° y vuelve a centrifugar. El precipitado se disuelve en benceno y fija en un extremo de una tira de papel del tipo y dimensiones indicadas. Se desarrolla en un tubo de ensayo adecuado donde se ha colocado ligroina de petróleo, tapando con otro tubo mayor invertido para evitar evaporación por movimiento de aire y deformación o acumulación de soluto en el frente de avance del disolvente. Se obtienen por desarrollo ascendente, hasta 18 cm de altura (límite que se marca previamente con un lápiz) manchas bien definidas, de tamaño proporcional a la cantidad de derivado en la solución, que está vinculada a la del alcanfor extraído del vegetal. Por comparación con tiras patrón, obtenidas con soluciones de concentración conocida, de alcanfor puro, fué posible determinar el contenido en alcanfor de cada planta.

La otra aplicación mencionada: valoración de tuyona en bebidas

alcohólicas fué ensayada y ajustada con la Dra. B. Cortina. La tuyona es una cetona epileptizante del ajenjo, tanaceto y salvia, que puede hallarse en bebidas alcohólicas a las que se incorporan extractos de aquellas plantas como aromatizantes.

Este método dió mejores resultados que la reacción de Legal (método fiscal en uso en numerosos países), permitiendo separar perfectamente la tuyona de la carvona del eneldo, del anisaldehido del anís y fencona del hinojo, otros aromatizantes de bebidas; lo que no se logra con la reacción Legal.

Se extrae la tuyona de la bebida mediante éter de petróleo, favoreciendo la separación el salado de aquella. Al extracto etéreo se agrega solución alcohólica de sulfato de 2-4-dinitrofenilhidrazina y evapora el éter a baja temperatura, se deja luego en heladera por una noche con lo que se logra la precipitación completa del derivado de la tuyona (en estas condiciones no precipita el de la fencona).

Se centrifuga, se disuelve en 2 ml de benceno el precipitado y aplica la cromatografía en la forma descripta para el alcanfor. El derivado de la tuyona sube con el disolvente y es separado perfectamente de los de la carvona y anisaldehido que quedan en la base de la tira. Luego las manchas se comparan con manchas patrón obtenidas con soluciones de tenor conocido en tuyona pura. La única incompatibilidad sería la pinocanfona de esencia de hisopo y el alcanfor por similitud de desarrollo; pero el último no es habitual en bebidas y por otra parte en las condiciones de preparación del derivado, prácticamente no se obtendría de éste.

Para resolver el problema de la pinocanfona se encontró solución empleando columna de ácido silícico y bentonita (2 : 1) de 8 mm × 18 cm, desarrollando con mezcla de ligroina de petróleo y benceno (3 : 1). Para el derivado de la tuyona se obtuvo un Rf de 0,47, en tanto que para el de la pinocanfona el Rf es de 0,31.

También ha dado buen resultado para separar 2-4-dinitrofenilhidrazonas la aplicación de la técnica de Rutter: los discos de papel de filtro.

Usando papel, por partición con butanol amoniacal, Gailey ha conseguido separar vainillina de etilvainillina y ácido vaníllico de cumarina y de piperonal.

Investigadores escandinavos han desarrollado otra técnica cromatográfica, usando resinas intercambiadores de iones, del tipo aniónico a las que incorporan radical bisulfito; de esta manera se lo-

graría separar los componentes carbonílicos de las esencias y ellos entre sí.

También hemos aplicado la cromatografía de partición sobre gel de ácido silícico, con el Dr. Anibal Gordillo, en la separación de ácidos grasos alifáticos de carbono uno a diez, que son componentes muy difundidos en aceites esenciales. La fase fija está constituída por gel de sílice con propileno gricol adicionada de púrpura de bromocresol, que servirá para revelar la posición en que se ha fijado cada ácido, por viraje del color púrpura al amarillo. La fase móvil para el desarrollo está constituída por éter de petróleo (60-70°C) con butanol[a]. Fué aplicada esta técnica con éxito en la separación de mezclas artificiales y en el estudio de composición de algunas esencias. La proporción de cada ácido se determina por titulación del eluato.

Tanto la espectrofotometría como la cromatografía se aplican ventajosamente en el examen de las fracciones obtenidas por destilación analítica de las esencias, contribuyendo a la identificación de los componentes con gasto de cantidades mínimas de producto.

Les he presentado una reseña lo suficientemente amplia como para demostrar la importancia que pueden tener las que he llamado técnicas modernas en el estudio de los perfumes, en todos sus aspectos. De la inteligente combinación de ellas y las clásicas, sucintamente enumeradas, resulta una mayor posibilidad, para el químico moderno, de encarar y resolver problemas en más breve plazo y mayor profundidad. No es, sin embargo, fácil realizar con éxito el estudio de los perfumes y problemas conexos; se requiere un vasto y profundo conocimiento de esos productos, de sus componentes, de las técnicas aplicables a su estudio, práctica en la preparación de los derivados destinados a su identificación y experiencia que permita llegar a conclusiones exactas.

Si a los problemas vinculados a su estructura, pureza y adulteración; a los factores que pueden intervenir modificando sus características; cómo seleccionarlos u obviarlos; agregamos los que crea su empleo en la alimentación, en los medicamentos, en cosmética y en la industria, es fácil comprender cómo y porqué los perfumes constituyen un tema realmente interesante.

NUEVA CONSTATACION DEL LLAMADO GATO EYRA EN MENDOZA

Por

JOSE LUIS MINOPRIO

En una publicación anterior con Menéndez (1952) hemos consignado la existencia indiscutida de un ejemplar gris del llamado gato Eyrá o Eirá, en el sur de la provincia de Mendoza a la altura, aproximada, del paralelo 36° y al este de la provincia, en la localidad de "Cochico" Dto. General Alvear, cerca del límite con la provincia de la Pampa.

Por la presente nota se comunica la constatación de la presencia de dicho animal cincuenta kilómetros al norte del llamado "Arco del Desagüadero" (aproximadamente paralelo 32°) y a unos 800 metros del Río Desagüadero, que marca el límite con la provincia de San Luis.

El 16 de noviembre de 1958 regresando de una excursión epidemiológica, en compañía de los doctores Hipólito Naves, Carlos Matile y Hugo E. Sanfurgo a eso de las 19 horas aproximadamente, se nos cruzó en el camino un ejemplar erítrico, es decir la variedad rojiza de éste ágil, alargado y vistoso felino. Los doctores Naves y Matile trataron de darle caza con armas de fuego, pero, entre parar los vehículos y descender, el ejemplar desapareció entre la escasa vegetación xerófila de la región. Inútil fué dar un largo rodeo, por lo cual esta comunicación sólo debe hacerse con la certificación visual, avalada únicamente por la certeza que puede dar mi buen conocimiento de esta especie.

Aún cuando la especie ya ha sido consignada para esta región por Holmberg (1898) (*Félix ameghinoi*), Thomás (1920) (*Félix Yaguarondi*), Yepes (1937) (*Herpailurus yaguarondi yaguarondi*) y finalmente por Cabrera (1957) (*Félix yagouaruondi ameghinoi*),

quién acepta, condicionadamente la variación subespecífica de este animal.

Según Cabrera cit. se trataría de la subespecie *Félix yagouaruondi ameghinoi*, Holmberg, de la región occidental de la Argentina, con localidad típica en la vecina provincia de San Luis, y dispersión hasta nuestra provincia.

Fuera de consideraciones de la estimación de subespecies, las que muchas veces se hacen difíciles cuando —como en este caso— se dispone de pocos ejemplares, lo que impide hacer consideraciones biométricas, esta especie (o subespecie) se extiende hacia el sur-este de nuestra provincia, invadiendo con casi seguridad la provincia de la Pampa, dada la continuidad ecológica que existe.

Epidemiológicamente adquiere, en la actualidad, importancia por ser un posible eslabón en la rabia que afecta a las referidas regiones; en efecto el llamado gato Eyrá es un animal depredador que suele acercarse a las casas habitaciones con la finalidad de atacar nocturnamente los gallineros y de allí su posibilidad de inter-contactos infectivos con los numerosos perros que caracterizan a los núcleos poblados de las referidas zonas.

Su frecuencia es bien poca, tanto es así que es corriente que la gente vernácula, no lo haya visto nunca, lo desconozca de nombre o sólo tenga referencias vagas. Sirva de relación que es más frecuente el conocimiento de la existencia o mención del Aguará Guazú (*Chrysocyon brachiurus*) para estas zonas, que las del Eyrá, a pesar de que al *Chrysocyon brachiurus* o Lobo de crin, se le tiene como una especie exótica de estas regiones y muy rara actualmente, aún cuando antiguamente, parece que con la existencia de los bañados de los ríos Tunuyán y Mendoza era, con mucho, más frecuente.

Al consignar la existencia indiscutida del *Félix yagouaroundi* (sub. esp. *Heipailurus yaguarondi yaguarondi* Yepes, 1937) en el medio-este y sub-este de Mendoza se documenta la dispersión austral de la especie en sus dos variedades, erítrica en el medio-este y gris en el sud-este, pero consignando que ambas variedades deben existir en las dos regiones, como es lo corriente para toda su dispersión.

Summary. — This is our second report about presence on Mendoza (R. A.) of our "eyrá cat", *Felix yagouaruondi ameghinoi* Holmberg (=*Herpailurus yaguarondi yaguarondi*, Yepes, 1937). In this

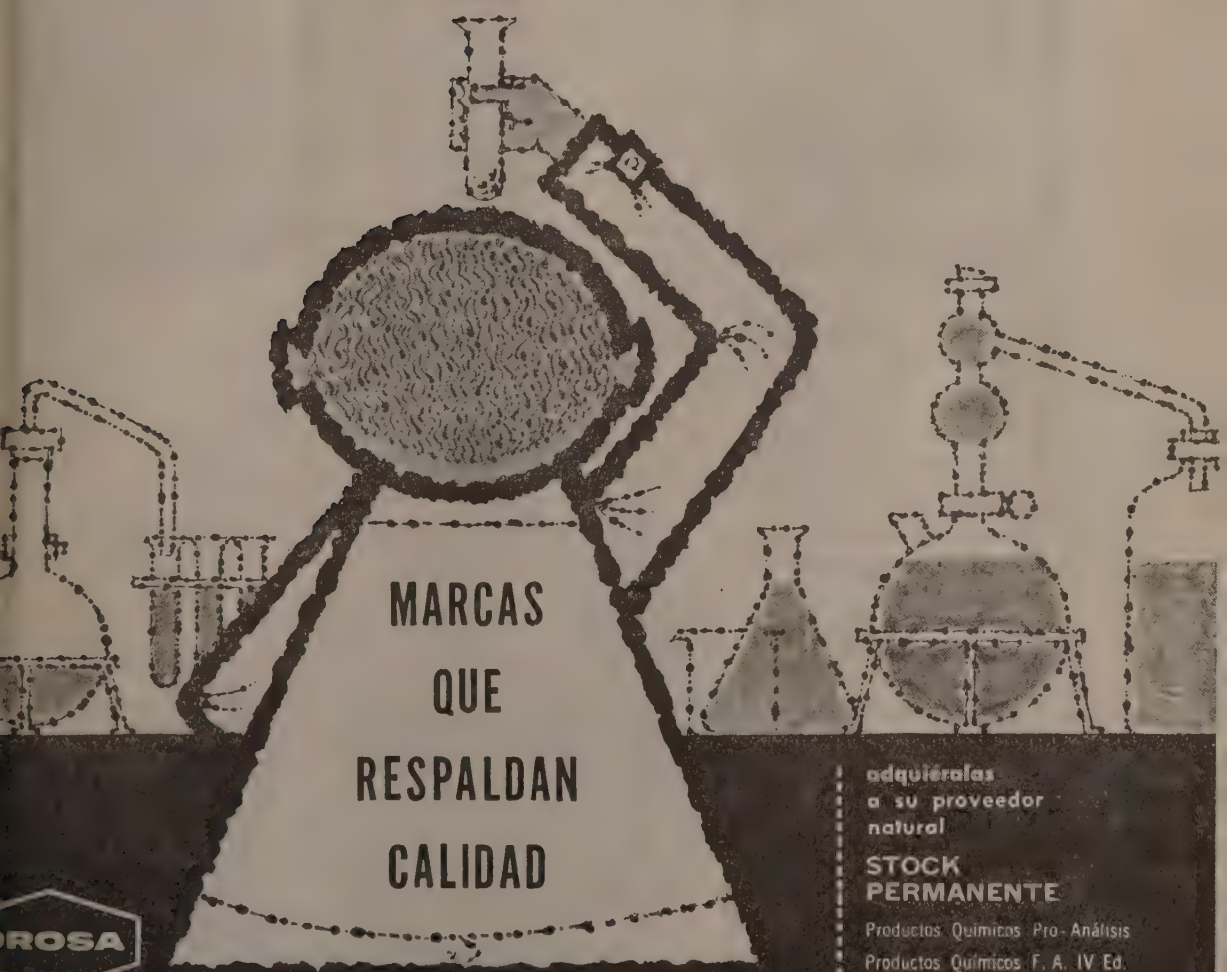
time, is the red or golden variety, and it was see in the middle-east of Mendoza.

BIBLIOGRAFIA CITADA

CABRERA, A. — Rev. Mus. Arg. C. N. Be). Rivadavia (Zool.), IV: (1): 295 (1957).
HODMBERG, E. L. — Seg. Censo Nac. Rep. Arg.: 485 (1889).
MINOPRIO, J. L. y MENENDEZ I. — An. Soc. Cient. Arg., Ent. VI, T: CLIII: 227 (1952).
THOMAS, O. — Ann. Mag. Nat. Hist. (9), V: 190 (1920)
YEPES, J. — 9ª Reun. Soc. Arg. Pat. Reg. II: 703 (1937).

Mendoza, Noviembre 24 de 1958.

MAY & BAKER LTD.
PENICK
RHONE POULENC
B. D. H.
MONSANTO
SIEGFRIED
BOEHRINGER
T. H. SMITH
KNOLL
MATHIESON
CARNIEGE
HOFFMAN LA ROCHE
MERCK
HOMMEL
IMHAUSEN
CARLO ERBA
HOECHT
BUSH
ATANOR



MARCAS
QUE
RESPALDAN
CALIDAD

adquiéralas
a su proveedor
natural

STOCK
PERMANENTE

Productos Químicos Pro-Análisis
Productos Químicos F. A. IV Ed.
Productos Químicos. Puros p. u. t.

ROSA

DROGUERIA SAAVEDRA S.A.

COMERCIAL E INDUSTRIAL

AV. PTE R. SAENZ PEÑA 570 Bs As - Tel. 30-7762 • 33-1208 • 33-1292
34-5924 • 34-6149 • 34-6220 • 34-6698 • 34-6924 • 34-9068 • 34-9497

ATANOR

CRISTALERIAS MAYBOGLAS

S. A. C. e I.

ENVASES DE VIDRIO - TUBOS DE VIDRIO

Escritorio:
Cóndor 1625
T. E. 61-0212

Fábrica:
Tabaré 1630
T. E. 61-1480

TUNGSTENO (Oxido, Metal, Sales y Aleaciones). Minerales
ZINC ELECTROLITICO MARCA « METEOR » (Industria Argentina)
COBRE ELECTROLITICO - ZINC EN LINGOTES Y CHAPAS
PLOMO EN LINGOTES - ALUMINIO - ESTAÑO - ANTIMONIO
ALEACIONES - COBALTO METALICO 97/99 % - NIQUEL
ELECTROLITICO - MAGNESIO METALICO EN LINGOTES
ABRASIVOS - CUARZO - FELDESPATO - FLUORITA

BUENOS AIRES
Avda. BELGRANO 1670

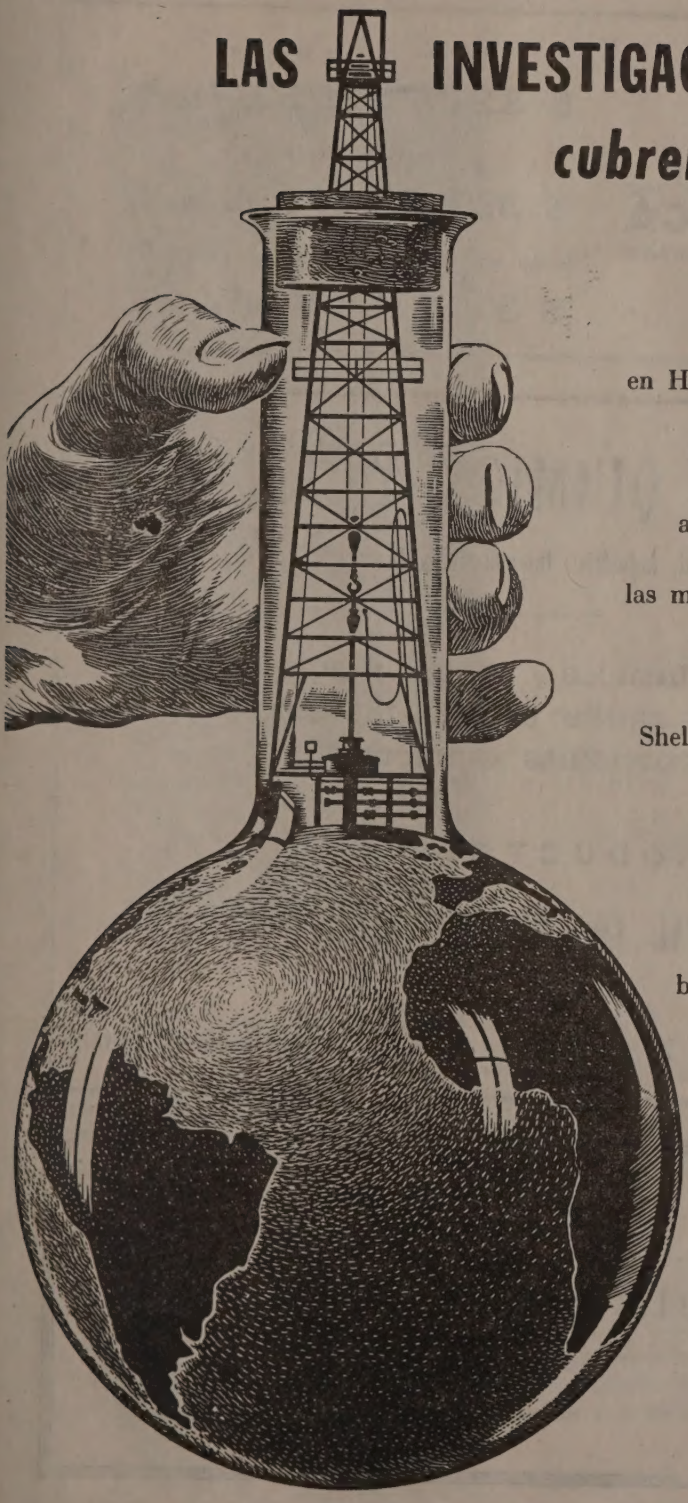
T. E. 37 (RIVADAVIA) 1026
Dirección Telegráfica « MINMET »

MINERALES Y METALES

S. A. Ind. y Com.

DISPONIBLE

LAS INVESTIGACIONES SHELL
cubren el mundo



Los grandes centros de investigaciones Shell en Holanda, Estados Unidos y Gran Bretaña, irradian el fruto de sus trabajos para la aplicación cada vez más amplia del petróleo en las más diversas actividades. Así favorecen en forma constante al progreso de la humanidad. Shell Argentina Ltd., opera con ese sólido respaldo de la organización internacional a que pertenece, la cual, por su intermedio, extiende sus valiosos beneficios a las distintas actividades de este país: Ciencia, Medicina, Agricultura, Industria, Hogar.

SHELL

SHELL ARGENTINA LTD.

COMPAÑIA DE SEGUROS DE VIDA
SUD AMERICA
Av. R. SAENZ PENA 530 - BUENOS AIRES

Seguros de vida en vigor
$ 3.217.388.782,-- m/l.
Reservas Técnicas
$ 369.184.767,50 m/l.
Pagados a Asegurados y Beneficiarios desde 1923
$ 310.973.746,07 m/l.

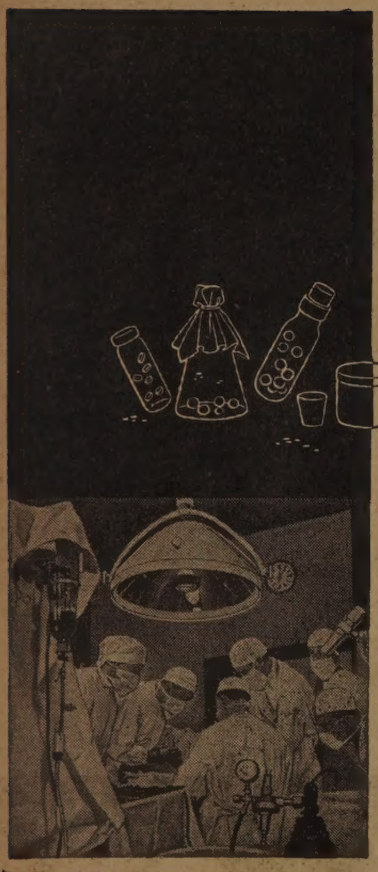
WILLIAMS QUIMICA Y TECNICA
Comercial, Industrial, Inmobiliaria y Financiera

PRODUCTOS QUIMICOS y DROGAS INDUSTRIALES
MATERIAS PRIMAS PARA LA INDUSTRIA
INSECTICIDAS AGRICOLAS

PRODUCTOS DE:
THE DOW CHEMICAL CO.- MIDLAND, MICHIGAN, U. S. A.

Avda. Belgrano 1666/70 Buenos Aires T. E. 38, Mayo 9001

DISPONIBLE



Negras riquezas en una blanca cruzada

Desde sus orígenes, la humanidad batalla contra las enfermedades. Y tan fructífera ha sido esa cruzada, que puede decirse que ya está a las puertas de la victoria. La ciencia farmacéutica moderna es la síntesis de esos esfuerzos, y en ella está contenido el aporte del petróleo.
Como base o complemento de centenares de preparados medicinales, se encuentran los derivados del mineral negro.

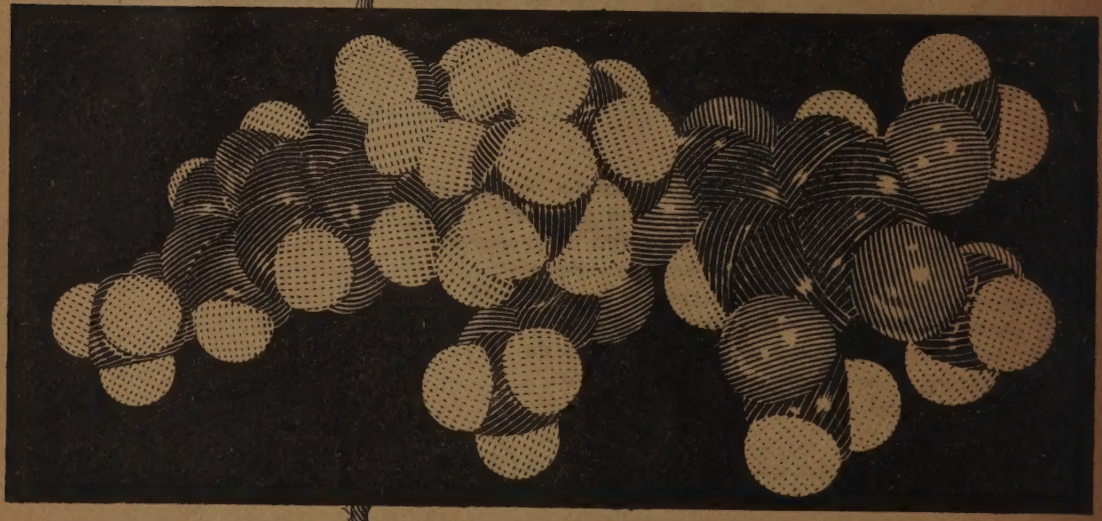
Esso

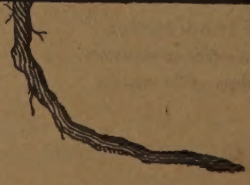
Al igual que en muchos otros campos, los Laboratorios de Investigación Esso también trabajan empeñosamente por multiplicar las aplicaciones del petróleo a la noble tarea de preservar la salud.

Sustancias naturales y cuerpos de síntesis...

Las ciencias pugnan constantemente por extender y perfeccionar los elementos terapéuticos a disposición del médico. En esta búsqueda, no se ha dejado de prestar la debida atención a las sustancias naturales, cuyos principios se separan e identifican y estudian luego farmacológicamente, con el mismo empeño con que se crean nuevos cuerpos de síntesis.

En ambas facetas de una misma actividad y prosiguiendo una tradición ya larga, CIBA continúa fundando su reputación sobre la investigación meticulosa y sistemática. Esta es la fuente de sus éxitos en numerosos dominios del progreso químico.





CIBA